

驱油体系的驱油效率及其 在模拟岩芯表面的润湿性研究^{*}

水玲玲^a, 李干佐^{a **}, 沈 强^a, 季冬梅^a, 孙祉伟^b, 戴国亮^b

(a. 山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100;

b. 中国科学院力学所微重力国家重点实验室, 北京 100080)

摘 要: 为了研究驱油体系在模拟岩芯表面的润湿性, 为微重力应用研究提供依据, 选择胜利纯梁采油厂 C6-41 井原油, 应用正交实验设计, 通过最低瞬时界面张力测定, 筛选出阴离子表面活性剂 SDC-V、非离子表面活性剂 FBB、HPAM 和复碱的驱油体系配方. 开展室内模拟驱油实验, 同时测定驱油体系溶液对模拟岩芯的接触角, 并且关联驱油效率和接触角之间的关系, 发现驱油效率越高, 接触角值越小.

关键词: 驱油体系; 驱油效率; 接触角

中图分类号: O648 **文献标识码:** A

Flooding Efficiency of Flooding Systems and Wettability Study on the Simulant Rock Surface

Shui Lingling^a, Li Ganzuo^{a **}, Shen Qiang^a, Ji Dongmei^a, Sun Zhiwei^b, Dai Guoliang^b

(a. Key Laboratory for Colloid and Interface Chemistry of State Education Ministry, Shandong University, Jinan 250100;

b. National Microgravity Laboratory, Institution of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract In order to research the flooding efficiency of flooding systems and wettability on the simulant rock surface, the orthogonal-test-design method was used to determine the optimal formula for the crude oil from the Chunliang zone of Shengli oil field by transient interfacial tension (IFT). The results indicate that two optimal formulas are naturally mixed carboxylate SDC-V (0.35%, 0.36%), nonionic surfactant FBB (0.06%, 0.07%), Alkaline NaHCO₃/Na₂CO₃ weight ratio of (0.8%, 1.2%) and HPAM (0.05%, 0.15%), and in the coreflood experiment, their oil recovery are (14.6%, 16.7%) OOIP respectively. The contact angles have been determined for the two optimal formula systems and their components on the simulant rock surface, which points out the relationship between the flooding efficiency and contact angle is showed identification, that is, the more oil recovery the less contact angle. It will be useful to the application research of microgravity.

Key words Flooding system, Flooding efficiency, Contact angle

1 引 言

1996 年美国宇航局报道, 应用宇宙飞船开展微重力的原油采收率关系 (Microgravity Industry Re-

lated Research for Oil Recovery, 简写 MIRROR) 实验. 实验中仅进行原油扩散系数、接触角、泡沫稳定性和流体在多孔介质的流动等实验^[1], 但是对原油采收率的影响未作报道. 因此, 我们研究接触角与驱

^{*} Project supported by the National Microgravity Laboratory, Institution of Mechanics, Chinese Academy of Sciences.

^{**} Corresponding author, E-mail: coliw@sdu.edu.cn Received 5 March 2003; in final form 13 October 2003.

油效率的关系,以便开展微重力条件下对驱油效率的影响的实验. Cayias 等人考虑原油的深褐色影响一些物理化学性质测定^[2],提出等效烷烃(EACN)的概念,即用纯烷烃代替原油.我们提出模拟原油概念,即用油田原油炼制煤油,加入适量的环烷酸,使得在 pH=9.0 条件下,原油和模拟油分别与水之间最低瞬时界面张力相等.把这种含有环烷酸的煤油作为其原油的模拟油,测得两者的驱油效率相符合.因此,在这次润湿性研究中,为了便于观察也用模拟油代替原油.

众所周知,在三次采油中,驱油体系和原油之间的最低瞬时界面张力(γ_{\min})能反映其驱油效率.一般情况下, γ_{\min} 值越低,驱油效率越高.而接触角(θ)可以衡量驱油体系水溶液和岩砂之间润湿性大小, $\theta > 90^\circ$ 不润湿, $\theta < 90^\circ$ 则润湿,并且 θ 值越小润湿性越好.为了解决接触角与驱油效率之间的关系,我们设计下列实验:应用正交实验设计,测定驱油体系与原油之间 γ_{\min} ,筛选出最佳驱油体系配方,并且开展室内模拟岩芯的驱油实验,得出驱油效率结果;运用 Washburn 方法测定三元复合驱的各种组成溶液在吸附模拟油的油砂表面的接触角,从中找出最低瞬时界面张力、接触角和驱油效率之间的关系.

2 实 验

2.1 实验仪器

玻璃管(长 30 cm,半径 0.7 cm);分样筛(孔径 0.20~0.28 mm,上虞县五四纱筛厂);旋滴界面张力仪(美国 Texas-500 型);Mettler AE200 电子自动天平(美国);WPD 型微生物多用培养箱(上海);室内模拟驱油组设备(江苏海安石油仪器厂);Krüss K12M K5 程序表面张力仪(Krüss GmbH,德国).

2.2 实验试剂

FBF 非离子表面活性剂(pH=7.5,济南华峰公司生产,活性物含量 90%);SDC-V(从油脂下脚料制备的天然羧酸钠,活性物含量 55%);部分水解聚丙烯酰胺(HPAM,水解度 28%,分子量 16.15×10^6 ,有效含量为 91.5%,法国 Pfizer 公司生产); Na_2CO_3 (A. R,江苏南京中山集团公司化工厂); NaHCO_3 (C. P,济南化工厂分厂);复碱(Buffer) Na_2CO_3 : NaHCO_3 = 11(质量比);蒸馏水;纯梁油田模拟矿化水(矿化度 2.5%);煤油、原油(胜利油田纯梁采油厂,C6-41 油井);环烷酸(齐鲁石化总公司).

2.3 接触角的测定原理

测定液体在固体表面接触角的方法很多^[3],本工作根据朱步瑶等人的介绍^[4],结合康诗钊的原油实验^[5],拟定实验方法.筛选颗粒大小一定(粒径 0.20~0.28 mm)的沙子,洗净后晾干.然后在模拟原油中浸泡,晾干后,沙子的表面变成油湿性的(油砂),在一定压力下填充在玻璃管中,在管子的下部,用玻璃纤维作为隔膜,起到承载油砂又能让驱油体系流通的作用,模拟油层岩芯.利用 Washburn 方程测定驱油体系溶液在油砂表面的接触角.接触角测定的简明示意图见图 1.

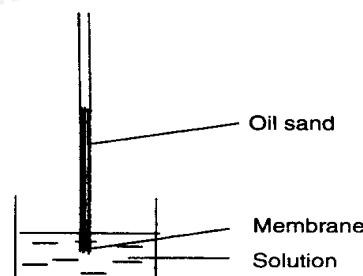


图 1 测定接触角的简明示意图

Fig. 1 The simple sketch of measuring contact angles

该方法的基本原理是:油砂柱中,油砂间的空隙可看作许多并列的毛细管.当它插入待测液体中,在毛细管力作用下,使可润湿的液体沿着毛细管上升.由于毛细管作用取决于溶液的表面张力和对固体的润湿性,故由已知表面张力的液体在油砂柱中的渗透高度可以得到该溶液对油砂的接触角.这种方法称之为透过测量法.

透过测量法可分为透过高度法和透过速度法,我们采用透过速度法.润湿油砂的液体在油砂柱中的上升可看作液体在毛细管中的流动,Poiseuille 公式给出了液体在管中流动的速度与管的长度、半径、两端压力差及液体粘度之间的关系^[4,5].测定液体在油砂柱中上升高度,得到:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{gr^2}{8} + \frac{2\cos\theta}{8h} \quad (1)$$

式中, t 为时间; h 为溶液在毛细管中的上升高度; ρ 、 g 、 r 、 η 分别为溶液的密度、重力加速度、油砂柱的等效毛细管半径、溶液的粘度和溶液表面张力.其中 $gr^2/8$ 为重力的作用; $2\cos\theta/8h$ 为毛细管作用力.当油砂柱的等效半径很小,上升的高度也不高时,尤其是在今后微重力(Microgravity)条件下, $gr^2/8$ 可以忽略不计,则上式简化积分后为

Washburn 方程：

$$h^2 = \frac{r \cos}{2} t$$
 (2)

因此,在一定温度下,油砂接触液体后立即测定液体上升高度随时间的变化, h^2 对 t 作图得一条直线,其斜率即为 $r \cos / 2$.

实验中选择一标准溶液,该溶液对油砂的接触角一定为 θ_0 ,测得其 h_0 、 t_0 、 θ_0 和 θ_0 值,求得其等效毛细管半径为：

$$r = \frac{2 \theta_0 s_0}{\theta_0 \cos \theta_0}$$
 (3)

然后,在相同条件下测定待测溶液,作它们的 $h^2 \sim t$ 曲线,其斜率 $s = r \cos / 2$,则待测溶液的 $\theta = \cos^{-1}(2 s / r)$.

3 结果与讨论

3.1 ASP 驱油体系的筛选

3.1.1 复合驱配方体系研究：为便于实验的开展,首先选取纯梁采油厂 C6-41 井的原油作为室内配方研究对象,该原油性质为：密度为 873.2 g/L,粘度为 19.3 mPa s,凝固点为 37 ；采出水的总矿化度为 225.04 g/L,其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量为 335.8 mg/L;地层温度 70 .开始筛选配方时,对水质仅仅考虑总矿化度,而未考虑二价阳离子的含量,用正交实验设计法,得到最佳配方后,为了适应 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量,再对上述配方进行调整.

3.1.2 表面活性剂的筛选与最佳复合驱配方：首先针对纯梁油田的特点寻求合适的表面活性剂.在考察众多单一表面活性剂基础上,再开展系列正交实验设计,下面列出一份关键实验数据,即按 $L_9(3^4)$ 正交表通过动态 γ_{\min} 的测定,开展最佳驱油体系配方的研究,结果见表 1.由表 1 得出因素主次顺序为 SDC-V FBB HPAM 复碱,各因素水平数为 2、2、2、3.

最佳配方为：0.32 % SDC-V/0.12 % FBB/0.15 %HPAM/1.20 %复碱,测定体系的最佳配方 γ_{\min} 为 5.2×10^{-4} mN/ m.

从表 1b 中,还可以得到两个优化配方,即：

5 号配方：0.32 % SDC-V/0.12 % FBB/0.1 % HPAM/1.0 %复碱；

6 号配方：0.32 % SDC-V/0.10 % FBB/0.05 % HPAM/0.8 %复碱.

表 1 正交实验设计及合适驱油体系的选择

Table 1 The orthogonal designed experiments and results for choosing suitable flooding systems

Factors	SDC-V/ %	FBB/ %	Buffer/ %	HPAM/ %	
a. Factor standardtable					
1	0.48	0.08	0.8	0.10	
2	0.32	0.12	1.2	0.05	
3	0.40	0.10	1.0	0.15	
No.	SDC-V	FBB	Buffer	HPAM	$\gamma_{\min}/(\text{mN}/\text{m})$
b. Arrangement and results of experiments for $L_9(3^4)$					
1	1	1	1	1	1.6×10^{-2}
2	1	2	2	2	3.7×10^{-3}
3	1	3	3	3	4.0×10^{-3}
4	2	1	2	3	6.0×10^{-4}
5	2	2	3	1	1.5×10^{-4}
6	2	3	1	2	1.7×10^{-4}
7	3	1	3	2	1.1×10^{-2}
8	3	1	1	3	5.0×10^{-4}
9	3	3	2	1	1.5×10^{-3}
c. Data analysis					
K_1	2.37×10^{-2}	2.76×10^{-2}	1.67×10^{-2}	1.77×10^{-2}	
K_2	9.20×10^{-4}	4.35×10^{-3}	5.80×10^{-3}	1.49×10^{-2}	
K_3	1.30×10^{-2}	5.67×10^{-3}	1.52×10^{-2}	5.10×10^{-3}	
R^*	$K_1/ K_2=25.7$	$K_1/ K_2=6.34$	$K_1/ K_2=2.88$	$K_2/ K_3=3.47$	

* The sensitivity of extreme different (K_{\max}/ K_{\min}) is more than that of extreme different ($K_{\max} - K_{\min}$).

由于配方中 FBB 表面活性剂价格远高于 SDC-V,且考虑油藏中水的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的影响,调整得出实际采用的二个最佳配方分别称之为 1[#]和 2[#],它们的 γ_{\min} 分别为 3.16×10^{-3} 和 4.7×10^{-4} mN/ m,其组成如下：

1[#]：0.35 % SDC-V, 0.07 % FBB, 0.8 %复碱 ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{NaHCO}_3=11$), 0.05 %HPAM；

2[#]：0.36 % SDC-V, 0.06 % FBB, 1.2 %复碱 ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{NaHCO}_3=11$), 0.15 %HPAM.

3.2 室内模拟驱油实验结果

首先选择上述 1[#]配方,开展油井 C6-41 的原油的室内模拟驱油实验.其操作程序大致如下^[7]:在抽空条件下,用地层水饱和岩芯,测定其孔隙度;再饱和原油,测定原始含油饱和度.在模拟地层温度 70 时,用地层水为驱替水,驱替到产出液含水率为 98 %,上述为空白实验;然后用一渗透率相同的油砂

管,注化学剂段塞到产出液含水率 98 %,从两者驱出原油体积之差,可计算出驱油体系的采收率。

选择的两根岩芯管,分别记为 1 号和 2 号,其性能见表 2。其中 1 号用于空白实验,当水驱体积为 3.74 PV(岩芯管的孔隙体积,在油田研究驱油效率时,经常用注入量单位 PV,即岩芯管的孔隙体积作为单位)时,其产出液含水率达 98.2 %时,水驱采收率为 50.8 %;2 号作为复合配方体系的驱油效率的研究,当注完驱油体系 0.25 PV 后,再注入地层水 4.42 PV,其产出液含水率也达 98.0 %,其总的(水驱+复合驱)采收率为 65.38 %。上述驱替实验结果的主要数据列于表 3。从表 3 可知,ASP 配方体系的驱油效率为(65.38 %~50.82 %)=14.56 %,用同样方法测得 2[#]最佳配方驱油效率为 16.70 %(OOIP),说明 HPAM 浓度高,增加驱油体系粘度,有利于提高采收率。

表 2 岩芯管性能参数

Table 2 Function parameter of two tubes

No.	1 [#]	2 [#]
Length/cm	20	20
Diameter/cm	2.2	2.2
Permeability/ μm^2	0.52	0.58
Porosity/%	43.72	46.8

3.3 溶液在模拟岩芯表面润湿性研究

3.3.1 实验溶液配制:根据驱油实验得到的配方,开展润湿性实验,其配制溶液的思路是:复碱、HPAM、无机盐溶液(NaCl 等溶液)和两组驱油体系

表 3 模拟驱油实验结果

Table 3 The results of imitating flooding experiments

No.	Drive liquid	Infusion quantity/ PV	Recovery ratio/ %	Water content/ %
1	Mineral-water	1.00	43.25	90.0
		3.74	50.82	98.2
2	Mineral-water	1.00	45.20	92.0
	ASP	0.25	50.20	96.7
	Mineral-water	4.42	65.38	98.0

对润湿性的影响,共 9 组实验,表 4 具体阐明实验溶液的组成。3.3.2 接触角的测定和计算:室温下,水的表面张力在 72 mN/m 附近,而驱油体系的表面张力一般在 20~40 mN/m。本实验用 KrüssK12MK5 程序表面张力仪和旋转粘度仪分别测定相应样品的表面张力和粘度。溶液在模拟岩芯的润湿性用透过速度法测定,其结果列于表 5。

目前,三次采油的效率主要用毛管数来表示:

$$n_e = \frac{w}{w} / \frac{w}{w} \quad (4)$$

式中, w 、 w 、 w 分别为驱油体系粘度、驱油体系注入油层的速率和油水之间的界面张力。 n_e 值越大,驱油效率越高。关于驱油效率,目前,尚未有用表面张力表达的公式,但是一般情况下, n_e 是定性的关系, n_e 越小, n_e 值也越小。为了提高驱油效率,根据毛管数公式,人们采取如下措施:降低油水之间界面张力;提高驱油体系粘度;既降低油水之间界面张力,又提高粘度。在实践中,第三种措施效果最好。

表 4 溶液组成表

Table 4 The composition of all solutions

No.	Na ₂ CO ₃ %	NaHCO ₃ %	SDC-V/ %	FBB/ %	HPAM/ %	Water samples
1	0.4	0.4				M
2					0.05	M
3					0.15	M
4			0.36	0.060		M
5			0.35	0.070		M
6 (1 [#])	0.4	0.4	0.35	0.070	0.05	P
7 (2 [#])	0.6	0.6	0.36	0.060	0.15	P
8 (1 [#])	0.4	0.4	0.35	0.070	0.05	M
9 (2 [#])	0.6	0.6	0.36	0.060	0.15	M

Note: M - Mineral-water; P - Distilled water.

表 5 不同溶液的 θ_{\min} 值
Table 5 The θ_{\min} values of different solutions

No.	$s/(\text{cm}^2/\text{s})$	$r/(\text{mPa}/\text{s})$	$\gamma/(\text{mN}/\text{m})$	$\theta/(^{\circ})$
1	0.0640	1.43	36.15	90
2	0.0063	2.80	46.01	81.26
3	0.0031	8.25	57.60	79.75
4	0.0180	1.53	27.74	66.61
5	0.0130	1.84	28.22	70.18
6	0.0069	75.01	27.93	—
7	0.0049	69.02	28.20	—
8	0.0046	6.03	27.96	66.64
9	0.0058	9.00	27.72	42.28

选择在该油砂柱中上升速度最快的煤油为标准溶液,可以假设其在油砂表面的 $\theta = 0^{\circ}$,根据式(3),得到表观毛细管半径为 0.5002 mm.在相同条件下,用 9 种不同配方驱油体系开展实验,测定其上升高度,作 $h^2 \sim t$ 曲线得到的斜率值 s ,根据 $\theta = \cos^{-1}(2s/r)$ 计算得到 θ 值,但必须保证 $2s < r$,式(2)才有意义.

在表 3 和表 4 中,2 号和 3 号样品仅仅是加 HPAM 而提高注入体系粘度,后者浓度高于前者,所以后者粘度比前者大,因此, θ 值有所下降;4 号和 5 号样品是加不同量的表面活性剂,4 号的表面张力稍小,所以其 θ 值稍小;6 号和 7 号样品是用纯水配制的最佳驱油体系溶液,由于粘度过大,不符合式(2)的要求,用该方法计算无效;8 号和 9 号样品是用矿化水配制的最佳驱油体系溶液,其 θ 明显下降.所以可以得出 9 号样品 θ 值最小,其对油砂的润湿性最好.

3.4 最低瞬时界面张力 γ_{\min}

γ_{\min} 是考察溶液驱油效率的一个重要指标, γ_{\min} 值越小,则驱油效率越高.在三次采油领域中,一般把 γ 值在 10^{-2} mN/m 以下的叫做超低界面张力.本实验用旋滴界面张力仪测定 8 号和 9 号两种溶液和原油之间的 γ_{\min} .

为便于比较,将最低瞬时界面张力、接触角和驱油效率的结果列于表 6 中.在实际采油中,为了提高驱油效率,主要采取降低原油/驱油体系之间 γ_{\min} 值措施来达到,上述配方是符合要求的.由表 6 可见,8 号和 9 号的 γ_{\min} 分别为 3.16、0.47 $\times 10^{-3}$ mN/m,

表 6 驱油体系的 γ_{\min} , θ 和 OOIP
Table 6 The γ_{\min} , θ angles and OOIP of four selected solutions

No.	8(1 [#])	9(2 [#])
$\gamma_{\min}/10^{-3}(\text{mN}/\text{m})$	3.16	0.47
$\theta/(^{\circ})$	66.64	42.28
OOIP/%	14.56	16.70

达到超低界面张力,分别为 64.64 和 42.28 $^{\circ}$,同时,8 号和 9 号样就是上述最佳配方 1 $^{\#}$ 和 2 $^{\#}$,它们的驱油效率分别为 14.56 %和 16.70 %.原油/驱油剂的 γ_{\min} 最小者和 θ 值最小者出现在同一溶液(9 号即 2 $^{\#}$),而且其驱油效率也最好.其次是 8 号(即 1 $^{\#}$).以上对应结果说明,驱油体系在岩芯上的接触角、驱油体系与原油的最低瞬时界面张力对驱油效率的关系是一致的,即 θ 值越小, γ_{\min} 值也越小,而驱油效率越高.

4 结 论

针对胜利纯梁油田 C6-41 井原油特点,筛选出合理配方 1 $^{\#}$ 、2 $^{\#}$,测得其驱油效率.

在本实验中,应用模拟油代替原油开展接触角测定,可能存在一定的误差,但是结果趋势是一致的.而且实验所用的原理公式,在微重力条件下更为适用,这就为今后研究微重力对原油采油率的影响奠定了基础.

参 考 文 献

[1] Duffar T, Abadie J. *Microgravity Sci. Tech.*, 1996, **9**: 35
[2] Cash R L, Cayias J L, Fourier G, et al. *Journal of Colloid Interface Science*, 1977, **59**: 31
[3] Anderson W G. *Journal of Petrol Technology*, 1987, 1605
[4] Zhu Buyao (朱步瑶), Zhao Zhenguo (赵振国). Basic Interface Chemistry (界面化学基础), Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1996.
[5] Kang Shizhao (康诗钊), Ju Yan (鞠岩), Tian Genling (田根林). *Oil Field Chemistry* (油田化学), 1995, **12** (2): 95
[6] Washburn E W. *Phys. Rev.*, 1921, **17**: 273
[7] Li Ganzuo (李干佐), Lin Yuan (林元), Zhang Shuzhen (张淑贞), et al. Chemical Oil-displacing Thesis Volume (化学驱油论文集), Beijing (北京): Oil Industry Press (石油工业出版社), 1998.